

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)



(10) 国際公開番号

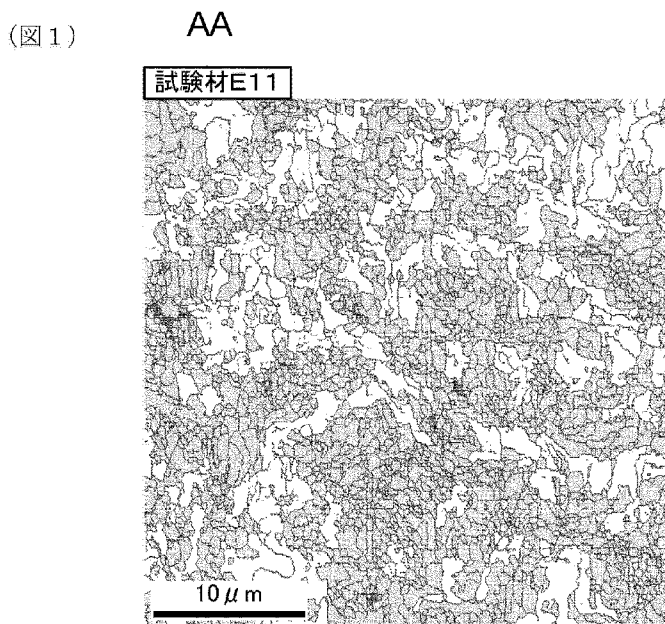
WO 2014/069119 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 21/00 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
C22F 1/04 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
H01M 4/64 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075077
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 18 日(18.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-239312 2012 年 10 月 30 日(30.10.2012) JP
- (71) 出願人: 住友軽金属工業株式会社 (SUMITOMO LIGHT METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1058601 東京都港区新橋 5 丁目 1 1 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 宏樹(TANAKA Hiroki); 〒1058601 東京都港区新橋 5 丁目 1 1 番 3 号 住友軽金属工業株式会社内 Tokyo (JP). 岩村 信吾(IWAMURA Shingo); 〒1058601 東京都港区新橋 5 丁目 1 1 番 3 号 住友軽金属工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人あいち国際特許事務所 (AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目 2 6 番 1 9 号 名駅永田ビル Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: ALUMINIUM ALLOY FOIL

(54) 発明の名称: アルミニウム合金箔



AA Test material E11

(57) Abstract: An aluminium alloy foil which has a chemical composition containing, in mass %, Si:0.1-0.6% inclusive, and Fe:0.2-1.0% inclusive, and a remainder comprising Al and inevitable impurities, and which has a foil thickness of 20μm or less. If a boundary which has an orientation difference of $5^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ with an adjacent crystal orientation measurement point is specified as a crystal grain boundary, the surface area ratio of subgrain having a grain size of 2μm or less is 40% or more. The aluminium alloy foil has a tensile strength of 210 MPa or more, and a specific resistance, measured in liquid nitrogen, of 0.45-0.7μΩ·cm inclusive.

(57) 要約: アルミニウム合金箔は、化学成分が、質量%で、Si: 0.1%以上0.6%以下、Fe: 0.2%以上1.0%以下を含有し、残部がAlおよび不可避免的不純物からなり、箔厚が20μm以下であり、隣接する結晶方位測定点間の方位差が $5^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ である境界を結晶粒界と規定した場合、結晶粒径2μm以下のサブグレインの面積率が40%以上であり、引張強さが210MPa以上であり、液体窒素中で測定した比抵抗が0.45μΩ・cm以上0.7μΩ・cm以下である。

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：アルミニウム合金箔

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム合金箔に関する。

背景技術

[0002] 従来より、アルミニウム合金箔は様々な分野において使用されている。近年では、アルミニウム合金箔は、薄くて導電性があるなどの観点から、例えば、リチウムイオン電池等の二次電池や電気二重層コンデンサの集電体などとして使用されている。具体的には、リチウムイオン電池の場合、特許文献1、2に開示されるように、集電体としてのアルミニウム合金箔の一方の面に正極活物質およびバインダーを含む層を塗工し、乾燥させた後、正極活物質の密度向上と箔への密着性を向上させるために圧延を行うことによって正極が製造されている。

[0003] 上記アルミニウム合金箔としては、例えば、特許文献3には、Si：0.01～0.60質量%、Fe：0.2～1.0質量%、Cu：0.05～0.50質量%、Mn：0.5～1.5質量%を含有し、残部がAlおよび不可避不純物からなり、引張強さが240MPa以上であり、n値が0.1以上であるリチウムイオン電池用のアルミニウム合金箔が開示されている。

[0004] なお、特許文献4には、リチウムイオン電池用のアルミニウム合金箔ではないが、Si：0.05～0.30質量%、Fe：0.15～0.60質量%、Cu：0.01～0.20質量%を含有し、残部がAlおよび不可避的不純物からなり、引張強さが186～212N/mm²程度、箔厚が30μm～100μm程度の多孔加工用のアルミニウム合金箔が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-234277号公報

特許文献2：特開平11-67220号公報

特許文献3：特開2011-26656号公報

特許文献4：特開2006-283114号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、従来のアルミニウム合金箔は、以下の点で問題がある。すなわち、上述したように、アルミニウム合金箔は、電池電極等の箔使用部材の製造時において、圧延等により圧縮力を受ける。そのため、アルミニウム合金箔は、このような圧縮力に対して不必要な変形や破損を生じないように十分な強度が求められる。近年では、さらなる箔の薄肉化が求められており、これに対応するためにさらなる強度の向上が望まれている。
- [0007] 箔の高強度化を図るための代表的な手法として、アルミニウム合金成分を調整する方法がある。しかしながら、単なる合金成分の調整だけでは、Al以外の合金成分の添加によって箔の比抵抗が大きくなり、導電性が低下する。このように、従来のアルミニウム合金箔は、導電性を大きく損なうことなく、さらなる強度の向上を図ることが困難であるという問題がある。
- [0008] 本発明は、このような背景に鑑みてなされたものであり、導電性を大きく損なうことなく、さらなる強度の向上を図ることが可能なアルミニウム合金箔を提供しようとして得られたものである。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の一態様は、化学成分が、質量%で、Si：0.1%以上0.6%以下、Fe：0.2%以上1.0%以下を含有し、残部がAlおよび不可避免の不純物からなり、箔厚が20 μ m以下であり、隣接する結晶方位測定点間の方位差が5° $\pm$ 0.2°である境界を結晶粒界と規定した場合、結晶粒径2 μ m以下のサブグレインの面積率が40%以上であり、引張強さが210MPa以上であり、液体窒素中で測定した比抵抗が0.45 $\mu\Omega\cdot$ cm以上0.7 $\mu\Omega\cdot$ cm以下であることを特徴とするアルミニウム合金箔にある。

発明の効果

[0010] 上記アルミニウム合金箔は、上記特定の構成を有しているので、導電性を大きく損なうことなく、さらなる強度の向上を図ることができる。上記アルミニウム合金箔は、さらなる強度の向上により十分な強度を発揮することができるので、例えば、電池電極等の箔使用部材の製造時に圧延等による圧縮力が加えられた場合でも、不必要な塑性変形を抑制することができ、箔の薄肉化も実現しやすくなる。また、上記アルミニウム合金箔は、強度向上によっても導電性が大きく損なわれず良好な導電性を確保することができる。そのため、上記アルミニウム合金箔を例えば、リチウムイオン電池等の二次電池等における電極の集電体として用いれば、電池の高密度・高エネルギー化に寄与することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1における試験材E11について、SEM/EBSD法にて結晶粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のサブグレインの面積率を測定した結果を示した図である。

[図2]実施例1における試験材C1について、SEM/EBSD法にて結晶粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のサブグレインの面積率を測定した結果を示した図である。

発明を実施するための形態

[0012] 上記アルミニウム合金箔における特定の化学成分（単位は質量％、以下の化学成分の説明では単に「％」と略記）の意義および限定理由は以下の通りである。

[0013] Si：0.1％以上0.6％以下

Siは、箔強度の向上を図るために必要な元素である。箔製造時にアルミニウム合金の温度が 350°C を超えると、固溶していたSiおよびFeがAl-Fe-Si系化合物として析出し、これにより冷間圧延時の加工硬化性が低減して箔強度が低下しやすい。そのため、箔製造時に高温での均質化処理を行わず、 350°C 以下の条件で熱間圧延を行うことが望ましいが、この条件下で箔強度を高め、箔の比抵抗を低減して導電性を確保するためには、Si含有量を0.1％以上0.6％以下とする必要がある。Si含有量が0.1％未満になると、箔の比抵抗は低減するが、箔の強度が向上しない。S

i 含有量が0.6%を超えると、さらなる箔強度の向上が困難となり、粗大なS i 単相粒子が形成されて20 μ m以下の箔厚ではピンホールや箔切れの問題が生じやすくなる。S i 含有量は、好ましくは0.12%以上であるとよい。S i 含有量は、好ましくは0.4%以下であるとよい。

[0014] Fe : 0.2%以上1.0%以下

Feは、S i に次いで箔強度の向上を図るために必要な元素である。箔製造時にアルミニウム合金の温度が350℃を超えると、固溶していたS i およびFeがAl-Fe-S i 系化合物として析出し、冷間圧延時の加工硬化性が低減して箔強度が低下しやすい。そのため、箔製造時に350℃を超える高温で均質化処理を行わず、350℃以下の条件で熱間圧延を行うことが望ましいが、この条件下で箔強度を高め、箔の比抵抗を低減して導電性を確保するためには、Fe含有量を0.2%以上1.0%以下とする必要がある。Fe含有量が0.2%未満になると、箔の比抵抗は低減するが、箔の強度が向上しない。Fe含有量が1.0%を超えると、さらなる箔強度の向上が困難となり、粗大なAl-Fe系晶出物が casting 時に形成される。上記の通り、アルミニウム合金 casting 塊に対して350℃を超える高温で均質化処理を行わない場合には、 casting 時に形成されたAl-Fe系晶出物は粗大な状態のまま最終箔厚まで残存することになる。そのため、20 μ m以下の箔厚ではピンホールや箔切れの問題が生じやすくなる。また、必要以上のFe添加は、製造コスト増加の原因にもなる。Fe含有量は、好ましくは0.30%以上であるとよい。Fe含有量は、好ましくは0.80%以下であるとよい。

[0015] 上記化学成分は、質量%で、Cu : 0.01%以上0.25%以下をさらに含有することができる。この場合の意義および限定理由は以下の通りである。

[0016] Cu : 0.01%以上0.25%以下

Cuは、箔の強度向上に寄与する元素である。その効果を得るため、Cu含有量は0.01%以上とすることが好ましい。なお、0.01%未満のCuは、不可避的不純物として含まれていてもよい。一方、Cu含有量が過大

になると箔の強度が増加するが比抵抗も増加する。そのため、Cu含有量は0.25%以下とすることが好ましい。Cu含有量は、好ましくは0.02%以上であるとよい。Cu含有量は、好ましくは0.18%以下であるとよい。

[0017] 上記化学成分は、不可避免の不純物としてMn、Mg、Cr、Zn、Ni、Ga、V、Tiなどの元素を含有することができる。但し、Mn、Mgは、過剰に含まれると箔の比抵抗を増加させ、導電率を劣化させるおそれがある。そのため、Mn含有量は0.01%以下、Mg含有量は0.01%以下とすることが好ましい。Cr、Zn、Ni、Ga、V、Tiなどの他の元素は、比較的、比抵抗増大に寄与しない元素であるので、各元素の含有量はそれぞれ0.05%以下とすることが好ましい。また、全体の不可避免の不純物の合計含有量は、0.15%以下であれば、さらなる箔強度の向上や導電性に実質的な影響を及ぼすことがないので許容することができる。

[0018] 上記アルミニウム合金箔において、箔厚は20 μm 以下である。箔厚が20 μm を超えると、近年要求されることが多い箔の薄肉化（箔厚ゲージダウン）に対応することができない。上記アルミニウム合金箔は、箔厚が20 μm 以下であるので、例えば、箔の薄肉化の要求が大きい電池電極の集電体用途に特に好適である。上記アルミニウム合金箔において、箔厚は、薄肉化、電池等の小型化へ寄与できるなどの観点から、好ましくは20 μm 未満、より好ましくは19 μm 以下、さらに好ましくは、18 μm 以下、さらにより好ましくは17 μm 以下とすることができ。一方、箔厚は、例えば、電池製造時等の箔使用部材の製造時における取扱容易性などの観点から、好ましくは8 μm 以上、より好ましくは9 μm 以上、さらに好ましくは10 μm 以上とすることができ。

[0019] 上記アルミニウム合金箔において、隣接する結晶方位測定点間の方位差が $5^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ である境界を結晶粒界と規定した場合、結晶粒径2 μm 以下のサブグレインの面積率は40%以上である。具体的には、上記サブグレインの面積率は、走査電子顕微鏡／電子線後方散乱回折（Electron Back Scatt

er Diffraction) 法 (SEM/EBSD法) を用いて、ステップサイズ (結晶方位測定点間の距離) $0.1 \mu\text{m}$ にて箔表面 $900 \mu\text{m}^2$ のエリアを分析し、隣接する結晶方位測定点間の方位差が $5^\circ \pm 0.2^\circ$ である境界を結晶粒界とみなし、上記測定エリアの面積に占める結晶粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下のサブグレインの面積の割合 (%) を算出することにより求められる。

[0020] 上記サブグレインの面積率が40%未満になると、箔の引張強さが低下し、箔の強度が低下する。上記サブグレインの面積率は、さらなる強度向上の観点から、好ましくは45%以上、より好ましくは50%以上、さらに好ましくは55%以上とすることができる。なお、上記サブグレインの面積率は、その値が高いほど好ましく、理想的には100%であると良いが、実製造上の観点からその上限は80%以下とすることができる。

[0021] 上記アルミニウム合金箔において、引張強さは210MPa以上である。引張強さが210MPa未満ではさらなる強度の向上が図られているとはいえない。また、引張強さが210MPa未満では、例えば、薄肉化の際、箔に対して圧延等による圧縮力を加えたときに不必要な塑性変形を生じやすくなる。上記引張強さは、好ましくは213MPa以上、より好ましくは215MPa以上、さらに好ましくは220MPa以上であるとよい。なお、引張強さの上限は、特に限定されるものではないが、比抵抗とのバランスなどを考慮して最適な範囲に決定することができる。引張強さは、例えば、330MPa程度以下とすることができる。なお、引張強さは、JIS Z2241に準拠して測定される値である。

[0022] 上記アルミニウム合金箔において、比抵抗は $0.45 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $0.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。なお、上記比抵抗は、液体窒素中で測定される値である。液体窒素中にて比抵抗を測定するのは、測定雰囲気温度の影響を除去するためである。

[0023] 比抵抗は、合金成分であるSi、Feの固溶量と相関がある。比抵抗が上記範囲内にある場合は、導電性を大きく損なうことなく、さらなる強度の向上を図りやすくなる。比抵抗が $0.45 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 未満になると、箔製造時

の加工硬化による強度向上が図られ難くなり、引張強さを210MPa以上とし難くなる。比抵抗は、好ましくは $0.50\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、より好ましくは $0.55\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上とすることができる。一方、比抵抗が高くなると、箔製造時の加工硬化により強度向上が図られるが、比抵抗が上昇し、導電性が低下する傾向が見られる。そのため、比抵抗は、比較的高強度のアルミニウム合金箔とされる3003系アルミニウム合金箔の比抵抗の約60%である $0.7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 程度とするのがよい。比抵抗は、好ましくは $0.69\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、より好ましくは $0.68\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下とすることができる。なお、比抵抗は、JIS H0505に準拠し、ダブルブリッジ法により測定することができる。

[0024] 上記アルミニウム合金箔は、電池電極の集電体用として用いることができる。この場合は、集電体としてのアルミニウム合金箔の表面に電極活物質が付けられる。具体的には、この場合は、アルミニウム合金箔の表面に、電極活物質を含む層が塗工され、乾燥後に圧延等による圧縮力が加えられる。このような場合であっても、上記アルミニウム合金箔は、圧縮力により不必要な塑性変形が生じ難いので、電極活物質が剥離し難く、その上、良好な導電性も確保できる。また、上記アルミニウム合金箔は、箔強度があるため、箔の薄肉化の要求にも対応しやすい。そのため、この場合は、リチウムイオン電池等の二次電池等の高密度・高エネルギー化に寄与することができる。

[0025] 上記アルミニウム合金箔は、例えば、次のようにして製造することができる。すなわち、上記アルミニウム合金箔は、上記特定の化学成分からなるアルミニウム合金鋳塊を熱間圧延した後、箔圧延を含む冷間圧延を行うことにより得ることができる。

[0026] この際、アルミニウム合金鋳塊は高温での均質化処理を行うことなく熱間圧延するとよい。熱間圧延は、 350°C 以下の温度に加熱してから開始し、熱間圧延の開始時、熱間圧延の途中および熱間圧延の終了時における温度をいずれも 350°C 以下とすることができる。熱間圧延の開始温度に到達してからの保持時間は特に限定されるものではないが、Al-Fe-Si系化

物の析出を抑制しやすくなるなどの観点から、12時間以内とすることができる。なお、熱間圧延は、一回で行ってもよいし、粗圧延後に仕上圧延を行う等、複数回に分けて行ってもよい。

[0027] また、冷間圧延は、途中で焼鈍を行うことなく、箔厚を $20\mu\text{m}$ 以下とする。途中焼鈍を行うと、 $\text{Al}-\text{Fe}-\text{Si}$ 系化合物の析出が促進され、冷間圧延時の加工硬化性が低下して箔強度の低下を招くからである。なお、冷間圧延終了後の最終焼鈍も途中焼鈍と同様の理由により行わないことが好ましい。冷間圧延における最終圧延率は、箔強度の向上などの観点から、好ましくは、90%以上、より好ましくは、95%以上とすることができる。最終圧延率は、 $100 \times (\text{冷間圧延前の熱間圧延板の板厚} - \text{最終の冷間圧延後のアルミニウム合金箔の箔厚}) / (\text{冷間圧延前の熱間圧延板の板厚})$ から算出される値である。また、厚み $200\mu\text{m}$ 以下の箔圧延においては、箔圧延前の箔の温度や圧下率、圧延速度、圧延油による冷却等を調整し、箔圧延時の温度を 120°C 以下とするとよい。上述した結晶粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のサブグレインの面積率が40%以上となりやすいからである。

実施例

[0028] 実施例に係るアルミニウム合金箔について、以下に説明する。

[0029] (実施例1)

表1に示す化学成分のアルミニウム合金を半連続鋳造法にて造塊し面削することにより、アルミニウム合金鋳塊を準備した。なお、表1に示す化学成分のアルミニウム合金のうち、合金A～Kが実施例に適する化学成分のアルミニウム合金であり、合金L～Qが比較例としての化学成分のアルミニウム合金である。

[0030]

[表1]

合金	化学成分(質量%)						備考
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Al	
A	0.15	0.33	0.008	0.005	0.007	bal.	—
B	0.29	0.23	0.007	0.008	0.008	bal.	—
C	0.57	0.27	0.007	0.007	0.009	bal.	—
D	0.16	0.20	0.006	0.007	0.008	bal.	—
E	0.23	0.31	0.008	0.009	0.006	bal.	—
F	0.28	0.59	0.007	0.008	0.008	bal.	—
G	0.18	0.21	0.01	0.008	0.009	bal.	—
H	0.17	0.20	0.24	0.009	0.007	bal.	—
I	0.21	0.55	0.04	0.007	0.008	bal.	—
J	0.12	0.62	0.07	0.005	0.005	bal.	—
K	0.11	0.65	0.18	0.005	0.006	bal.	—
L	0.08	0.13	0.009	0.007	0.006	bal.	—
M	0.69	0.17	0.007	0.008	0.007	bal.	—
N	0.12	0.07	0.008	0.007	0.009	bal.	—
O	0.14	1.65	0.008	0.006	0.006	bal.	—
P	0.09	0.35	0.008	0.007	0.007	bal.	1050系Al合金
Q	0.26	0.56	0.15	1.17	<0.01	bal.	3003系Al合金

[0031] 上記準備したアルミニウム合金鋳塊を、均質化処理を施すことなく熱間圧延し、厚さ2 mmの熱間圧延板を得た。この際、熱間圧延は、粗圧延と仕上圧延を連続して行った。また、上記熱間圧延において、粗圧延に供する前のアルミニウム合金鋳塊は、350℃に加熱して6時間保持することによって粗圧延の開始温度（熱間圧延の開始温度）を350℃とした。また、粗圧延の終了温度（熱間圧延の途中温度）は320℃、仕上圧延の終了温度（熱間圧延の終了温度）は278℃とした。このように本例では、上記熱間圧延の

開始温度および終了温度だけでなく、熱間圧延の途中温度である粗圧延の終了温度、つまり、仕上圧延の開始温度も350℃以下とした。

[0032] 次に、途中で焼鈍を行うことなく箔圧延を含む冷間圧延を繰り返し行い、箔厚12μmのアルミニウム合金箔を得た。この際、200μm以下の箔圧延工程では、箔圧延の終了温度を全て120℃以下になるように調整した。なお、上記冷間圧延における最終圧延率は、 $100 \times (\text{冷間圧延前の熱間圧延板の板厚 } 2000 \mu\text{m} - \text{最終の冷間圧延後のアルミニウム合金箔の箔厚 } 12 \mu\text{m}) / (\text{冷間圧延前の熱間圧延板の板厚 } 2000 \mu\text{m}) = 99.4\%$ である。

[0033] 次に、得られたアルミニウム合金箔を試験材として、引張強さ、耐力および伸び、比抵抗（電気抵抗率）、結晶粒径2μm以下のサブグレインの面積率の測定を行った。具体的には、引張強さ、耐力および伸びは、JIS Z 2241準拠し、試験材からJIS 5号試験片を採取して測定した。比抵抗は、JIS H0505に準拠し、ダブルブリッジ法により測定した。なお、雰囲気温度の影響を除去するため、比抵抗の測定は液体窒素中で行った。結晶粒径2μm以下のサブグレインの面積率は、試料表面を電解研磨（-5℃に冷却した過塩素酸エタノール中で、10V-90秒の電解研磨）で仕上げた後、SEM/EBSD法を用いて、ステップサイズ0.1μmにて試料表面900μm²のエリアを分析し、隣接する結晶方位測定点間の方位差が5°±0.2°である境界を結晶粒界とみなし、上記測定エリアの面積に占める結晶粒径2μm以下のサブグレインの面積の割合（%）を算出することにより求めた。また、箔圧延状況について調査するため、試験材の背面から照明を当て、光のものの有無によりピンホールの発生状況もあわせて調査した。結果を表2に示す。また、図1に、試験材E11について、SEM/EBSD法にて結晶粒径2μm以下のサブグレインの面積率を測定した結果を示す。図2に、試験材C1について、SEM/EBSD法にて結晶粒径2μm以下のサブグレインの面積率を測定した結果を示す。両図中、結晶粒径2μm以下のサブグレインは灰色で示されている部分である。なお、試験材E

1 ～ E 1 1 が実施例であり、試験材 C 1 ～ C 4 が比較例である。

[0034] [表2]

試験材	合金	得られたアルミニウム合金箔の特性					ピンホール発生
		引張強さ (MPa)	耐力 (MPa)	伸び (%)	比抵抗 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	結晶粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の サブグレインの面積率(%)	
E1	A	211	195	6	0.452	44	なし
E2	B	230	208	6	0.503	49	なし
E3	C	240	220	5	0.535	51	なし
E4	D	213	195	5	0.454	45	なし
E5	E	235	214	6	0.508	48	なし
E6	F	246	225	6	0.544	50	なし
E7	G	230	205	5	0.498	48	なし
E8	H	236	213	5	0.551	50	なし
E9	I	274	240	5	0.589	52	なし
E10	J	290	257	6	0.612	57	なし
E11	K	307	260	6	0.665	65	なし
C1	L	194	167	4	0.466	25	なし
C2	M	242	218	5	0.611	50	あり
C3	N	195	166	5	0.415	28	なし
C4	O	238	216	5	0.622	49	あり

[0035] これらの結果に示されるように、試験材 C 1 は、S i 含有量が 0. 1 % 未満、F e 含有量が 0. 2 % 未満の合金 L を用いており、また、結晶粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のサブグレインの面積率が 2 5 % と低い。そのため、試験材 C 1 は、さらなる強度向上の効果が得られず、引張強さが 2 1 0 MP a 未満と低かつ

た。

[0036] 試験材C 2は、S i含有量が0. 6%を超える合金Mを用いたため、粗大なS i単相粒子が形成され、これによるピンホールが発生した。

[0037] 試験材C 3は、F e含有量が0. 2%未満の合金Nを用いており、また、結晶粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のサブグレインの面積率が40%未満と低い。そのため、試験材C 3は、さらなる強度向上の効果が得られず、引張強さが210MPa未満と低かった。

[0038] 試験材C 4は、F e含有量が1. 0%を超える合金Oを用いたため、粗大なAl-F e系粒子が形成され、これによるピンホールが発生した。

[0039] これらに対して、試験材E 1～E 11は、いずれも上述した特定の化学成分を有する合金A～Kからなり、箔厚が $20\mu\text{m}$ 以下、結晶粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のサブグレインの面積率が40%以上、引張強さが210MPa以上となっている。また、試験材E 1～E 11は、いずれも液体窒素中で測定した比抵抗が $0.45\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $0.7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下となっており、導電性が大きく低下していないことがわかる。

[0040] したがって、本例によれば、導電性を大きく損なうことなく、さらなる強度の向上を図ることが可能なアルミニウム合金箔を提供することができる。このようなアルミニウム合金箔が得られたのは、95%以上の冷間圧延を行い、箔厚 $20\mu\text{m}$ 以下とした際に、組織の回復が遅れ、微細なサブグレイン組織を呈したことによる効果が大きかったものと考えられる。また、上記アルミニウム合金箔は、薄肉化を図っても高強度であり、ピンホールや箔切れ等の問題も回避することもできる。

[0041] (実施例2)

表1に示す化学成分のアルミニウム合金Bを半連続鋳造法にて造塊し面削することにより、アルミニウム合金鋳塊を準備した。また、表1に示す従来合金の1050合金(合金P)、3003合金(合金Q)を半連続鋳造法にて造塊し面削することにより、比較としてのアルミニウム合金鋳塊もあわせて準備した。

[0042] 上記準備したアルミニウム合金鋳塊を用いて、表 3 に示す製造条件にて箔厚 $12\ \mu\text{m}$ のアルミニウム合金箔を製造した。得られたアルミニウム合金箔について、実施例 1 と同様にして、引張強さ、耐力および伸び、比抵抗（電気抵抗率）、結晶粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下のサブグレインの面積率の測定し、箔圧延状況（ピンホール発生の有無）を調査した。その結果を表 4 に示す。なお、試験材 E 1 2、E 1 3 が実施例であり、試験材 C 5 ～ C 1 2 が比較例である。

[0043]

[表3]

[表3]

条件	均質化処理	熱間圧延			冷間圧延		
		開始温度 (°C)	終了温度 (°C)	終了時の板厚 (mm)	途中焼鈍	終了温度 (°C)	終了時の板厚 (μm)
1	なし	250	213	2	なし	108	12
2	なし	300	233	2	なし	98	12
3	なし	365	283	2	なし	103	12
4	なし	400	320	2	なし	105	12
5	なし	500	370	2	なし	99	12
6	520°C×6h	350	277	2	なし	95	12
7	なし	350	275	2	1mm厚のとき に380°Cで焼鈍	102	12
8	なし	350	290	2	なし	130	12

[0044]

[表4]

[表4]

試験材	製造条件		得られたアルミニウム合金箔の特性					
	合金	条件	引張強さ (MPa)	耐力 (MPa)	伸び (%)	比抵抗 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	結晶粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の サブグレインの面積率(%)	ピンホール 発生
E12	B	1	248	225	5	0.482	50	なし
E13	B	2	237	211	5	0.496	48	なし
C5	B	3	195	170	5	0.454	28	なし
C6	B	4	185	163	6	0.451	28	なし
C7	B	5	180	160	6	0.453	25	なし
C8	B	6	191	166	5	0.466	28	なし
C9	B	7	190	165	5	0.473	27	なし
C10	B	8	200	185	6	0.454	37	なし
C11	P	6	183	162	5	0.422	25	なし
C12	Q	6	270	242	3	1.216	38	なし

[0045] 表4に示すように、試験材C5～C7は、熱間圧延時における熱間圧延の開始温度が 350°C を超えていたため、結晶粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のサブグレインの面積率が40%未満となり、引張強さが210MPa未満と低くなった。

- [0046] 試験材C 8は、熱間圧延の開始前に520℃で均質化処理を行って作製されたものである。そのため、試験材C 8は、Al-Fe-Si系化合物が形成され、Si、Feの固溶量が減少し、結晶粒径2 μ m以下のサブグレインの面積率が40%未満となり、引張強さが210MPa未満と低くなった。
- [0047] 試験材C 9は、冷間圧延の途中、板厚1mmのときに380℃で途中焼鈍を行って作製されている。そのため、試験材C 9は、Al-Fe-Si系化合物の析出が促進され、結晶粒径2 μ m以下のサブグレインの面積率が40%未満となり、引張強さが210MPa未満と低くなった。
- [0048] 試験材C 10は、その製造時に冷間圧延の終了温度が130℃であった。そのため、試験材C 10は、結晶粒径2 μ m以下のサブグレインの面積率が40%未満となり、引張強さが210MPa未満と低くなった。
- [0049] 試験材C 11、C 12は、従来合金である1050合金（合金P）、3003合金（合金Q）を用い、さらに熱間圧延の開始前に350℃を超える500℃という高温で均質化処理を行って作製されている。そのため、試験材C 11は、化学成分が従来合金である1050合金（合金P）と同じであるので、引張強さが210MPaに到達せず、また、結晶粒径2 μ m以下のサブグレインの面積率も40%未満となった。試験材C 12は、化学成分が従来合金である3003合金（合金Q）と同じであるので、比抵抗が1.2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上と極めて高く、導電性に劣っていた。
- [0050] これらに対して、試験材E 12、E 13は、いずれも上述した特定の化学成分を有する合金Bからなり、箔厚が20 μ m以下、結晶粒径2 μ m以下のサブグレインの面積率が40%以上、引張強さが210MPa以上となっている。また、試験材E 12、E 13は、いずれも液体窒素中で測定した比抵抗が0.45 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上0.7 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下となっており、導電性が大きく低下していないことがわかる。
- [0051] したがって、本例によれば、導電性を大きく損なうことなく、さらなる強度の向上を図ることが可能なアルミニウム合金箔を提供することができる。
- [0052] 以上、実施例について説明したが、本発明は、上記実施例により限定され

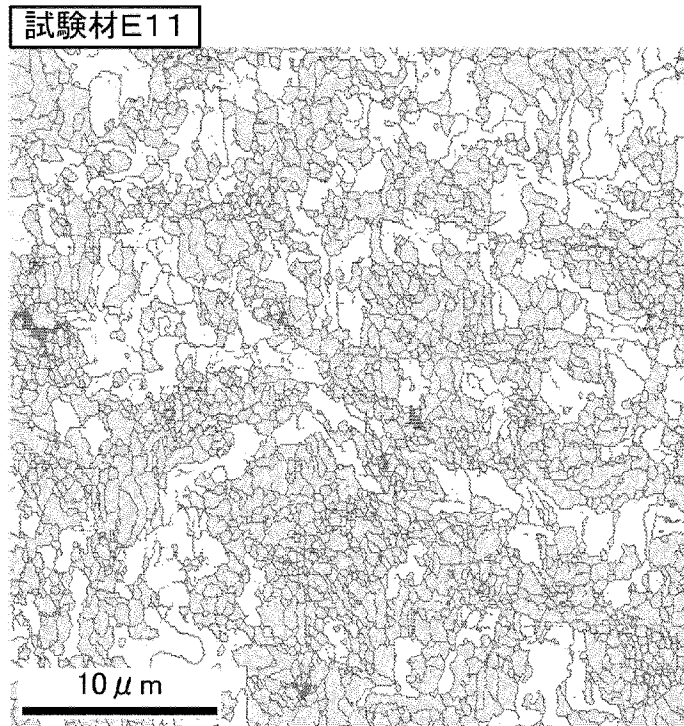
るものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲内で種々の変形を行うことができる。

請求の範囲

- [請求項1] 化学成分が、質量％で、S i : 0. 1 %以上0. 6 %以下、F e : 0. 2 %以上1. 0 %以下を含有し、残部がA l および不可避免的不純物からなり、
- 箔厚が2 0 μ m以下であり、
- 隣接する結晶方位測定点間の方位差が $5^{\circ} \pm 0. 2^{\circ}$ である境界を結晶粒界と規定した場合、結晶粒径2 μ m以下のサブグレインの面積率が4 0 %以上であり、
- 引張強さが2 1 0 M P a以上であり、
- 液体窒素中で測定した比抵抗が0. 4 5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上0. 7 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とするアルミニウム合金箔。
- [請求項2] 上記化学成分が、質量％で、C u : 0. 0 1 %以上0. 2 5 %以下をさらに含有することを特徴とする請求項1 に記載のアルミニウム合金箔。
- [請求項3] 上記アルミニウム合金箔は、電池電極の集電体用であることを特徴とする請求項1 または2 に記載のアルミニウム合金箔。

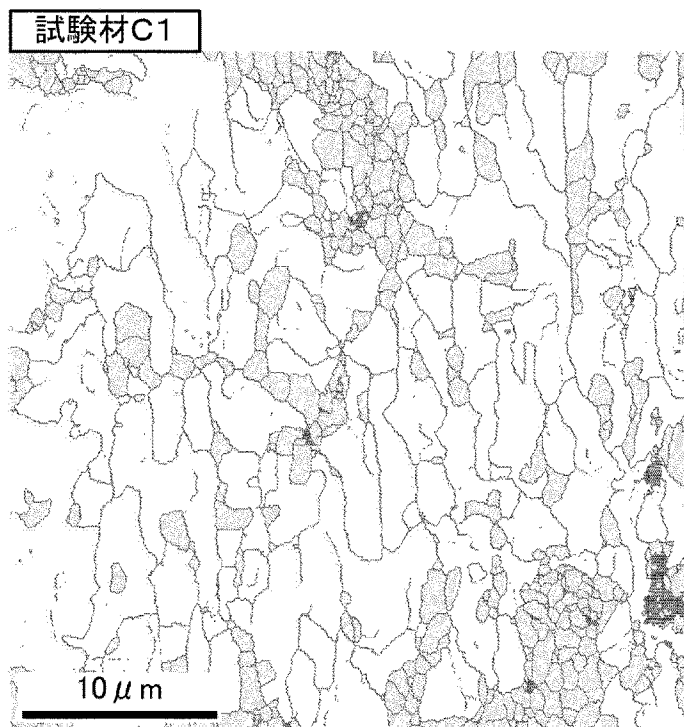
[図1]

(図 1)



[図2]

(図 2)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C21/00(2006.01)i, C22F1/04(2006.01)i, H01M4/64(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C21/00-21/18, C22F1/04-1/057, H01M4/64, H01M4/66, C22F1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2012/169570 A1 (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), entire text; particularly, claims; tables 1, 2, 3, 4 (Family: none)	1-3
E, X	WO 2013/146369 A1 (Furukawa-Sky Aluminum Corp.), 03 October 2013 (03.10.2013), entire text; particularly, claims; paragraphs [0024] to [0038]; tables 2, 3, 4 (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 December, 2013 (03.12.13)

Date of mailing of the international search report
10 December, 2013 (10.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075077

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-21205 A (Kobe Steel, Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims 1 to 5; paragraphs [0036] to [0041]; table 1, comparative example 15 & WO 2012/008567 A1 & CN 103003457 A & KR 10-2013-0037217 A	1-3
X	JP 2006-283114 A (Kobe Steel, Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), claims 1 to 3; paragraph [0036]; tables 1, 2, examples 3, 11 (Family: none)	1, 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C21/00(2006.01)i, C22F1/04(2006.01)i, H01M4/64(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C21/00-21/18, C22F1/04-1/057, H01M4/64, H01M4/66, C22F1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	WO 2012/169570 A1（住友軽金属工業株式会社）2012.12.13, 全文, 特に特許請求の範囲, [表 1], [表 2], [表 3], [表 4] (ファミリーなし)	1-3
E, X	WO 2013/146369 A1（古河スカイ株式会社）2013.10.03, 全文, 特に特許請求の範囲, [0024]-[0038], [表 2], [表 3], [表 4] (ファミリーなし)	1-3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

河口 展明

4 K

3 7 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-21205 A (株式会社神戸製鋼所) 2012. 02. 02, 請求項 1-5, 【0036】 - 【0041】, 表 1 の比較例 15 & WO 2012/008567 A1 & CN 103003457 A & KR 10-2013-0037217 A	1-3
X	JP 2006-283114 A (株式会社神戸製鋼所) 2006. 10. 19, 請求項 1-3, 【0036】, 表 1, 2 の実施例 3, 11 (ファミリーなし)	1, 2